

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Nondispersive infrared spectrometer

Patent Number: DE19735599

Publication date: 1999-03-04

Inventor(s): LASCHINSKI GERD DIPL PHYS (DE); HERING PETER PROF DR (DE)

Applicant(s):: LASCHINSKI GERD DIPL PHYS (DE); HERING PETER PROF DR (DE)

Requested Patent: DE19735599

Application Number: DE19971035599 19970815

Priority Number(s): DE19971035599 19970815

IPC Classification: G01N21/03 ; G01N21/61 ; G01N21/35 ; G01N37/00 ; G01N33/497

EC Classification: G01N21/61, G01N21/35B

Equivalents:

Abstract

The spectrometer has measuring cuvette (K) divided into a reference chamber (RK) and a measuring chamber (MK). The reference gas in the reference chamber is hermetically sealed at a known concentration and known isotopic ratio. The spectrometer is calibrated by changing the concentration of a measuring gas at a concentration higher than that of the reference gas. A nondispersive infrared spectrometer for simultaneous measurement of various gas components is also claimed. A chopper plate for alternately passing light to the reference chamber and the measurement chamber is also claimed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 35 599 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
G 01 N 21/03
G 01 N 21/61
G 01 N 21/35
G 01 N 37/00
// G01N 33/497

(21) Aktenzeichen: 197 35 599.4
(22) Anmeldetag: 15. 8. 97
(43) Offenlegungstag: 4. 3. 99

(11) Anmelder:
Hering, Peter, Prof. Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Laschinski, Gerd, Dipl.-Phys., 40591 Düsseldorf, DE

(12) Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Messung von Konzentrationen verschiedener Gaskomponenten insbesondere zur Messung von Isotopenverhältnissen in Gasen

DE 197 35 599 A 1

DE 197 35 599 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des Isotopenverhältnisses von Molekülen eines zu untersuchenden Gases. Die Messung wird nach dem Verfahren der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie durchgeführt. Zur Vereinfachung des bereits bekannten Meßverfahrens und der Kalibrierung bei gleichzeitiger Beibehaltung der bekannten Meßgenauigkeit von nichtdispersiven Infrarotspektrometern wird erfahrungsgemäß vorgeschlagen, einen einzigen Strahlengang anstelle der üblicherweise verwendeten zwei Strahlengänge zu verwenden. Weiterhin wird zur Kalibrierung und Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses erfahrungsgemäß vorgeschlagen, die überlicherweise mit dem Meßgas gefüllte Kuvette längs der optischen Achse in zwei Kamern zu unterteilen. Eine Kammer wird einem Referenzgas gefüllt und hermetisch verschlossen, die zweite Kammer wird durch einen Gaseinlaßanschluß und einen Gasauslaßanschluß von dem Meßgas durchströmt. Durch die Verwendung eines einzigen Strahlengangs und folglich die Verwendung einer einzigen mit Meßgas gefüllten Kuvette wird eine kontinuierliche Messung des Isotopenverhältnisses bei veränderlicher Konzentration und veränderlichem Isotopenverhältnis mit hoher Genauigkeit möglich. Weiterhin wird erfahrungsgemäß vorgeschlagen, die zur Messung verwendeten Detektoren längs der optischen Achse so hintereinander anzurichten, daß der zur Meßkuvette angeordnete akustooptische Detektor als optischer Gasfilter für den dahinter angeordneten akustooptischen Detektor dient. Damit kann, in Abhängigkeit von der Meßaufgabe, in dem hinteren akustooptischen Detektor auf eine isotopenreine Gasfüllung verzichtet werden. Weiterhin wird ein Verfahren zur Kompensation der auftretenden Querempfindlichkeiten vorgeschlagen, welches iterativ die auftretenden Querempfindlichkeiten eliminiert. Weiterhin wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches eine Kalibrierung des nichtdispersiven Infrarotspektrometers ermöglicht, wobei auf die üblicherweise verwendeten Kalibrierküvetten oder Prüfgase verzichtet werden kann.

Das vorgestellte Verfahren läßt sich sehr einfach auf die gleichzeitige Messung von mehr als zwei Isotopen erweitern, indem die entsprechenden Detektoren an der Meßküvette hintereinander angebracht werden.

Das vorgestellte Verfahren eignet sich ebenso zur Messung von Konzentrationen verschiedener Gaskomponenten. Einige der durch das Verfahren gegebenen Vorteile gegenüber der herkömmlichen nichtdispersiven Infrarotspektroskopie kommen aber nur dann zum tragen, wenn sich die Absorptionsbanden der zu messenden Gaskomponenten überlappen. Dieser Fall ist bei der Messung von Isotopen am häufigsten gegeben.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung erläutert. Das breitbandige Licht eines Strahlers (St) wird von einem Chopper (Ch) periodisch unterbrochen, durchläuft die in zwei Kammer unterteilte Kuvette (K) und trifft auf die zwei hintereinander angebrachten akustooptischen Detektoren (D1, D2).

Der Chopper ist so konstruiert, daß dieser das Licht des Strahlers abwechselnd auf die beiden Kammer (RK, MK) der Kuvette freigibt, wobei die freigegebene Gesamtfläche konstant bleibt. Damit wird bei räumlich und zeitlich konstanter Intensität des Strahlers gewährleistet, daß die Gesamtintensität hinter dem Chopper zeitlich konstant bleibt.

Die Kuvette ist in zwei Kammer längs der Durchstrahlrichtung unterteilt. Die Kuvette ist an den Enden quer zur Durchstrahlrichtung mit optisch transparenten Scheiben abgeschlossen. In die eine Kammer (RK) wird ein Referenzgas eingefüllt und die Kammer wird hermetisch abgeschlossen.

Das Referenzgas beinhaltet das nachzuweisende Gas in einer Konzentration, die üblicherweise in der Meßaufgabe vorhanden ist. Die Konzentration kann folglich zwischen Null Volumenprozent und der maximal auftretenden Konzentration liegen. Das Isotopenverhältnis des Referenzgases liegt in Bereich des Isotopenverhältnisses der Meßaufgabe. Die Konzentration und das Isotopenverhältnis muß bekannt sein.

Im Fall einer $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnismessung in der menschlichen Atemluft treten Konzentration von CO_2 von 1 Vol% bis 5 Vol% auf. Das natürliche Isotopenverhältnis beträgt 1.095%. Daher wird in die Referenzzelle beispielsweise CO_2 mit 4 Vol% (Rest Inertgas) und einem natürlichen Isotopenverhältnis gefüllt. Denkbar ist aber auch ein Isotopenverhältnis nach Pee Dee (1.1237%).

Die zweite Kammer (MK) der Kuvette wird von dem Meßgas durchströmt. Dazu ist ein Einlaßstutzen (GE) und Auslaßstutzen (GA) an der Kuvette angebracht.

Der der Kuvette zugewandte akustooptische Detektor (D1) ist anteilig mit dem Gas des natürlich seltener vorkommenden Isotopes gefüllt. Der Detektor ist als Zweikammer-Detektor ausgeführt. Das Kammerverhältnis sowie die Gaskonzentration sind so gewählt, das die auftretenden Querempfindlichkeiten (hauptsächlich die Querempfindlichkeit zu dem natürlich häufiger vorkommenden Isotop) bestmöglich kompensiert wird (Patent Hartmann & Braun). Bei einer CO_2 -Messung ist dieser Detektor mit ca. 10 Vol% $^{13}\text{CO}_2$ (Rest Inertgas) gefüllt, das Kammerverhältnis von vorderer zu hinterer Kammer beträgt etwa 1 zu 4.

Der der Kuvette abgewandte akustooptische Detektor (D2) kann als Einkammer- oder auch als Zweikammer-Detektor ausgeführt sein. Die Füllung besteht je nach Meßaufgabe anteilig aus einer isotopenreinen Gasfüllung des in der Natur häufiger vorkommenden Isotopes oder aber auch aus einer antilichen Gasfüllung mit dem natürlichen Isotopenverhältnis. Auf eine isotopenreine Gasfüllung kann verzichtet werden, wenn das Isotopenverhältnis sehr groß ist und die isotopenreine Gaskonzentration des vorderen akustooptischen Detektors (D1) hoch ist. Durch das große natürliche Isotopenverhältnis ist die auftretende Querempfindlichkeit, verursacht durch das seltener vorkommende Isotop, gering. Weiterhin werden die Lichteanteile, die diese Querempfindlichkeit verursachen, bei hinreichend hoher Gasfüllung des vorderen Detektors (D1) von dem isotopenreinen Gas des vorderen Detektors absorbiert. Im Falle einer CO_2 -Isotopenverhältnismessung ist der Detektor mit reinem $^{12}\text{CO}_2$ oder natürlichem CO_2 gefüllt. Da das natürliche Isotopenverhältnis 1.095% beträgt und in sich dem vorderen Detektor etwa 10 Vol% $^{13}\text{CO}_2$ befinden, kann auf die isotopenreine Füllung verzichtet werden.

Zur Bestimmung der Konzentrationen der beiden Isotope werden die Mikrophonsignale (S1, S2) der akustooptischen Detektoren herangezogen. Die Amplitude des Mikrophonsignals wird üblicherweise mittels einer phasenselektiven Gleichrichtung analysiert. Der funktionale Zusammenhang zwischen Mikrophonsignal und Konzentration bzw. Isotopenverhältnis des Meßgases ist von der Art des Meßgases und der Füllung der Detektoren abhängig und kann für die bei vielen Meßproblemen geforderten Genauigkeiten nur unzureichend berechnet werden. Der funktionale Zusammenhang wird daher durch eine definierte Konzentrationsänderung des Meßgases bestimmt. Dazu wird isotopenreines Gas bekannter Konzentration in die Meßkammer gefüllt und die Konzentration wird definiert verändert, wobei das Mikrophonsignal gemessen wird. Die Konzentrationsänderung kann beispielsweise mit einer externen Gasmischnippe durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, mit den in einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer (Fa.

Hartmann & Braun) vorhanden Ventilen und der Gaspumpe eine Gasmischpumpe zu realisieren, so daß keine zusätzlichen Bauteile benötigt werden. Dieses Verfahren wird für das natürlich häufiger vorkommende Isotop und das natürlich seltener vorkommende Isotop durchgeführt wird, wobei die Mikrophonsignale (S) an beiden akustooptischen Detektoren gemessen werden. Somit ist der funktionale Zusammenhang zwischen Konzentration des Meßgases und Mikrophonsignal ($S^M = f^M(c)$) sowie das Quersignal ($S^Q = f^Q(c)$), verursacht durch die Querempfindlichkeit bezüglich des anderen Isotops, bekannt. Dieser funktionale Zusammenhang muß nicht unbedingt als analytische Funktion gegeben sein, sondern kann ebenso in einer Wertetabelle abgespeichert werden:

$$S_1^M = f_1^M(c_1) \text{ Meßsignal des Detektors D1 bezüglich des Isotops I1 mit Konzentration } c_1$$

$$S_1^Q = f_1^Q(c_2) \text{ Quersignal des Detektors D1 bezüglich des Isotops I2 mit Konzentration } c_2$$

$$S_2^M = f_2^M(c_2) \text{ Meßsignal des Detektors D2 bezüglich des Isotops I2 mit Konzentration } c_2$$

$$S_2^Q = f_2^Q(c_1) \text{ Quersignal des Detektors D2 bezüglich des Isotops I1 mit Konzentration } c_1.$$

Wird ein Isotopengemisch in die Meßzelle gefüllt, so ergibt sich ein Mikrophonsignal an den akustooptischen Detektoren, welches von beiden Isotopen verursacht wird. Messungen haben gezeigt, daß sich die Signale von Meßgas (S^M) und Störgas (S^Q) additiv zu dem resultierenden Mikrophonsignal (S) überlagern:

$$S_1 = f_1(c_1 + c_2) = f_1^M(c_1) + f_1^Q(c_2) = S_1^M + S_1^Q \text{ Signal des Detektors D1 bezüglich eines Isotopengemisches I1 und I2 mit den Konzentrationen } c_1 \text{ und } c_2.$$

$$S_2 = f_2(c_1 + c_2) = f_2^M(c_2) + f_2^Q(c_1) = S_2^M + S_2^Q \text{ Signal des Detektors D2 bezüglich eines Isotopengemisches I1 und I2 mit den Konzentrationen } c_1 \text{ und } c_2.$$

Dieser Zusammenhang ist nur von der Gasfüllung der Referenzzelle und der akustooptischen Detektoren abhängig. Da die Gase hermetisch in der Referenzzelle und den Detektoren eingeschlossen sind, ist eine weitere definierte Konzentrationsmessung mit isotopenreinen Gasen während der Betriebszeit des Gerätes nicht weiter nötig.

Bei einer Konzentrationsmessung eines Isotopengemisches muß von den Mikrophonsignal auf die Konzentration der einzelnen Isotope geschlossen werden. Problematisch ist dabei die Tatsache, daß jeder akustooptische Detektor neben dem Signal, verursacht durch das zu messende Isotop, ein Signal verursacht durch das andere Isotop liefert (Querempfindlichkeit). Die auftretenden Querempfindlichkeiten sind bei dem vorgeschlagenen Aufbau im Vergleich zu dem Meßsignal jedoch so gering ($S^Q < S^M$), daß die Querempfindlichkeiten durch eine iterative Verrechnung der Signale kompensiert werden können. Dazu wird das Signal des Detektors mit der geringeren Querempfindlichkeit zunächst als richtig angesehen, und das Signal des Detektors mit der höheren Querempfindlichkeit wird korrigiert (die Rechenvorschrift kann aus den oben genannten definierten Konzentrationsmessungen mit reinen Isotopen abgeleitet werden). Dieses Signal wird nun als zunächst richtig angesehen und das Signal des anderen Detektors wird korrigiert. Sind die auftretenden Querempfindlichkeiten klein gegenüber dem eigentlichen Meßsignal, so führt ein mehrmaliges (iteratives) Anwenden dieser Rechenvorschrift zu einem hinreichend exakten Ergebnis.

$c_1 = f_1^{M-1}(S_1)$ Der durch die Querempfindlichkeit verursachte Signalanteil wird bei dem Detektor mit der kleineren Querempfindlichkeit zunächst vernachlässigt und die vorläufige Konzentration (c_1) des Meßgases wird berechnet.

$c_2 = f_2^{M-1}(S_2 - f_2^Q(c_1))$ Das Signal (S_2) des Detektors mit der größeren Querempfindlichkeit wird mit der vorläufig be-

kannten Konzentration (c_1) des Störgases korrigiert.

$c_1 = f_1^{M-1}(S_1 - f_1^Q(c_2))$ Das Signal (S_1) des Detektors mit der geringeren Querempfindlichkeit wird mit der vorläufig bekannten Konzentration (c_2) des Störgases korrigiert.

$c_2 = f_2^{M-1}(S_2 - f_2^Q(c_1))$ Ein iteratives Anwenden dieser Rechenvorschrift liefert die Konzentrationen der Isotope mit hinreichender Genauigkeit.

Der oben beschriebene Aufbau unterscheidet sich gegenüber den üblichen nichtdispersiven Infrarotspektrometern:

10 Befindet sich in der Meßkammer das gleiche Gas wie in der Referenzkammer, so ergeben sich aufgrund der Konstruktion des Choppers an den akustooptischen Detektoren keine zeitlichen Schwankungen der Gesamtintensität. Folglich verschwindet die Amplitude des Mikrophonsignals. Diese

15 Eigenschaft kann zu Kalibrierung des Spektrometers herangezogen werden. Dazu wird Gas mit einem Anteil des Meßgases höher als der des Referenzgases in die Meßzelle gefüllt und die Konzentration definiert auf Null Volumenprozent Meßgas variiert. Ist am Detektor kein Signal zu messen, so entspricht die Gaszonzentration des Meßgases der des Referenzgases. Befindet sich kein Meßgas in der Meßkammer, so entspricht das Mikrophonsignal Null Volumenprozent Meßgas. Die Zwischenwerte können bei definierter Konzentrationsänderung ebenso bestimmt werden. Beispielsweise bei einer $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ -Isotopenverhältnismessung der menschlichen Atemluft füllt man in die Meßzelle CO_2 mit einer Konzentration von etwa 5 Vol% ein. Dieses Gasgemisch läßt sich durch längeres Anhalten der Luft und anschließendes Ausatmen aus dem menschlichen Atem gewinnen. Das zur Konzentrationsänderung notwendige CO_2 -freie Gas läßt sich sehr einfach aus der Raumluft gewinnen, indem diese durch ein CO_2 -absorbierendes Medium geleitet wird.

35 Weiterhin kann die zweigeteilte Meßküvette zur Verminderung des Signal-Rauschverhältnisses eingesetzt werden. Wird in die Referenzkammer der Meßküvette Referenzgas mit beispielsweise mittlerer Konzentration des Meßproblems gefüllt, so halbiert sich die maximal auftretende Amplitude des Mikrophonsignals gegenüber der Situation, in

40 der sich in der Referenzkammer ein Inertgas befindet. Befindet sich Inertgas in der Referenzzelle, so verschwindet die Amplitude des Mikrophonsignals wenn sich in der Meßkammer kein Meßgas befindet. Wird in die Meßkammer Meßgas mit maximaler Konzentration gefüllt, so ist die Amplitude des Mikrophonsignals maximal. Aufgrund der periodischen Lichtmodulation weist das Mikrophonsignal Werte von positiver maximaler Amplitude bis zu negativer maximaler Amplitude auf. Durch Befüllen der Referenzkammer mit einem Referenzgas wird die Situation der verschwindenden Amplitude nicht bei einer Meßgaskonzentration von Null Vol% erreicht, sondern bei einer Konzentration entsprechend der des Referenzgases. Bei einer Meßgaskonzentration von Null Vol% ergibt sich eine negative Amplitude, bei der maximalen Meßgaskonzentration eine positive Amplitude. Wird die Referenzgaskonzentration so gewählt, daß negative und positive Amplitude vom gleichen Betrag sind, so hat sich die maximale Amplitude des Mikrophonsignals über den gesamten Meßbereich halbiert. Ist die Meßgaskonzentration unterhalb der Referenzgaskonzentration, so weist

45 das Mikrophonsignal eine 180° Phasenverschiebung gegenüber der Situation auf, wenn die Meßgaskonzentration oberhalb der Referenzgaskonzentration liegt. Es ist somit möglich zu unterscheiden, ob die Meßgaskonzentration unterhalb oder oberhalb der Referenzgaskonzentration liegt. Wird die

50 zur Auswertung verwendete Elektronik an den halbierten Signalbereich des Mikrophonsignals angepaßt, so kann das Signal-Rauschverhältnis halbiert werden.

55

60

65

Patentansprüche

1. Nichtdispersives Infrarotspektrometer mit einer in Referenzkammer und Meßkammer unterteilten Meßküvette, dadurch gekennzeichnet, daß in die Referenzkammer das Referenzgas bei bekannter Konzentration und bekanntem Isotopenverhältnis hermetisch eingeschlossen ist. 5
2. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalibrierung des Spektrometers durch eine definierte Konzentrationsänderung eines Meßgases mit einer Konzentration höher als die Konzentration des Referenzgases erfolgt. 10
3. Nichtdispersives Infrarotspektrometer zur gleichzeitigen Messung verschiedener Gaskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die akustooptischen Detektoren hintereinander angeordnet sind, so daß die Gasfüllung der vorderen Detektoren als optische Gasfilter für die hinteren Detektoren wirken. Bei isotopenselektiven Messungen kann die Befüllung der hinteren Detektoren mit einem natürlichen Isotopengemisch erfolgen. 15
4. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrektur 20 der entstehenden Querempfindlichkeiten durch iterative Verrechnung der Meßwerte erfolgt.
5. Chopperscheibe eines nichtdispersiven Infrarotspektrometers, welches das Licht des Strahlers abwechselnd auf Referenzkammer und Meßkammer frei- 25 gibt, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtfläche der freigegebenen Flächen konstant bleibt. 30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

